

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-055570

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl. C09K 13/06
C08J 7/00
H01L 21/308
H05K 3/00

(21)Application number : 11-233317

(71)Applicant : SONY CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.08.1999

(72)Inventor : SAGAWA HIROSHI

(54) ETCHING LIQUID COMPOSITION FOR POLYIMIDE RESIN AND ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an etching liquid which can etch even a highly etching-resistant polyimide resin at a practical etching speed and a good etching accuracy by compounding a quaternary ammonium hydroxide, an alcohol solvent, and water in a specified wt. ratio.

SOLUTION: This etching liquid contains (A) 5-67 wt.% quaternary ammonium hydroxide, (B) 3-85 wt.% alcohol solvent, and (C) 10-70 wt.% water. Tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and tetrapropylammonium hydroxide are preferable as ingredient A. A preferable example of ingredient B is ethanol. In order to increase the etching speed of the etching liquid composition, the content of ingredient C is adjusted preferably to 0.35-3 times that of ingredient A. The composition does not cause staining due to alkali metal ions and does not contain a highly toxic ingredient.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-55570

(P 2 0 0 1 - 5 5 5 7 0 A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001. 2. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09K 13/06		C09K 13/06	4F073
C08J 7/00		C08J 7/00	A 5F043
H01L 21/308		H01L 21/308	E
H05K 3/00		H05K 3/00	K

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-233317

(22) 出願日 平成11年8月19日 (1999. 8. 19)

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 寒川 博司

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

F ターム (参考) 4F073 AA06 BA31 BB01 EA01 EA11
EA21 EA57 HA09

5F043 AA30 AA40 BB25 DD07 FF06
GG10

(54) 【発明の名称】 ポリイミド系樹脂用エッチング液組成物及びエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属イオン汚染やハロゲンイオン汚染や重金属汚染の懸念が生じず、しかもエチレンジアミン等の毒性の強い成分を使用せずに、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂に対しても実用的なエッチング速度と、良好なエッチング精度を示すエッチング液を提供する。

【解決手段】 以下の成分 (A)、(B) 及び (C) :

(A) 第四級アンモニウムハイドロオキシサイド 5~67重量%;

(B) アルコール系溶剤 3~85重量%; 及び

(C) 水 10~70重量%

からポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) 第四級アンモニウムハイドロオキサイド 5～67重量%；

(B) アルコール系溶剤 3～85重量%； 及び

(C) 水 10～70重量%

を含有することを特徴とするポリイミド系樹脂用エッチング液組成物。

【請求項2】 成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキサイドが、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド又はテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドである請求項1記載のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物。

【請求項3】 成分(C)の水の含有量が、成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキサイドの含有量の0.35～3倍である請求項1記載のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物。

【請求項4】 成分(C)の水の含有量が、成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキサイドの含有量の0.75～2倍である請求項1記載のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物。

【請求項5】 成分(B)のアルコール系溶剤がエタノールである請求項1記載のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物。

【請求項6】 エッチングすべきポリイミド系樹脂領域を有する電子回路基板の当該ポリイミド系樹脂領域をエッチング液で化学エッチングするエッチング方法において、エッチング液として請求項1に記載のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を用い、且つ30～80℃の温度でエッチングを行うことを特徴とするエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド樹脂製フレキシブル基板、回路基板上に形成されたポリイミド皮膜を化学エッチングするためのポリイミド系樹脂用エッチング液組成物、及びエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子回路基板の絶縁層として広く用いられているポリイミド系樹脂に対しては、スルホール形成等のために化学エッチングすることが行われる。

【0003】ところで、十分にイミド化したポリイミド樹脂を化学エッチングする際に使用するエッチング液として、アルカリ金属イオン汚染の懸念のない第四級アンモニウムハイドロオキサイド水溶液を使用することが試みられたが、ポリイミド樹脂を実用的な速度でエッチングすることができないという欠点がある。そこで、エッチングされ易いポリアミック酸(ポリイミド前駆体)やそれを5%未満のイミド化率となるようにイミド化した

ポリイミド樹脂を、第四級アンモニウムハイドロオキサイド水溶液で化学エッチングし、その後に再度イミド化することが行われているが、ポリアミック酸はエッチングされ易い半面、十分にイミド化したポリイミド樹脂に比べ機械的強度に劣り、また、同時に径の異なるホールをエッチングにより形成する場合に大きな径のホールがオーバーエッチングされてしまうという欠点がある。このため、十分にイミド化されたポリイミド樹脂(イミド化率が5%～90%)を実用的に十分な速度で、直接、化学エッチングすることが要請されている。

【0004】このような要請に応えるエッチング液としては、第四級アンモニウムハイドロオキサイドとエチレンジアミンとを含有する水溶液(特公昭60-54980号公報、特公平4-23829号公報)や、第四級アンモニウムハイドロオキサイドアルコール溶液(特公昭63-47140号公報)が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、第四級アンモニウムハイドロオキサイドとエチレンジアミンとを含有する水溶液の場合、エチレンジアミンの毒性が高く、皮膚刺激性も強く、しかもエッチング時にエチレンジアミンの蒸気が発生するという問題がある。

【0006】また、第四級アンモニウムハイドロオキサイドアルコール溶液の場合、その第四級アンモニウムハイドロオキサイドアルコール溶液自体を工業的に製造することが困難という問題がある。即ち電解法(不純物が少なく、電子部品用途には最適な製造方法)でアルコールを溶剤として第四級アンモニウムハイドロオキサイドを製造することが工業的に困難であり、水を溶剤として製造せざるを得ないという問題がある。第四級アンモニウムクロライドから化学的に製造する方法もあるが、ハロゲンイオンや重金属による汚染の問題が生ずる。

【0007】しかも、上述した第四級アンモニウムハイドロオキサイド水溶液あるいは第四級アンモニウムハイドロオキサイドアルコール溶液は、ピロメリット酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂に対しては満足するエッチング性を示すが、それよりもエッチング耐性の高いピフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂に対しては満足できるエッチング性を示さないという問題もある。

【0008】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、アルカリ金属イオン汚染やハロゲンイオン汚染や重金属汚染の懸念が生じず、しかもエチレンジアミンなどの毒性の強い成分を使用せずに、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂に対しても実用的なエッチング速度と、良好なエッチング精度を示すエッチング液を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、第四級アン

モニウムハイドロオキシサイドとアルコール系溶剤と水とを特定の割合で含有する水溶液が上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、以下の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) 第四級アンモニウムハイドロオキシサイド 5～67重量%；

(B) アルコール系溶剤 3～85重量%；及び

(C) 水 10～70重量%

を含有することを特徴とするポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を提供する。

【0011】また、本発明は、エッチングすべきポリイミド系樹脂領域を有する電子回路基板の当該ポリイミド系樹脂領域をエッチング液で化学エッチングするエッチング方法において、エッチング液として以下の成分

(A)、(B)及び(C)：

(A) 第四級アンモニウムハイドロオキシサイド 5～67重量%；

(B) アルコール系溶剤 3～85重量%；及び

(C) 水 10～70重量%

を含有するポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を用い、且つ30～80℃の温度でエッチングを行うことを特徴とするエッチング方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を詳細に説明する。

【0013】本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物は、フレキシブル配線基板や半導体素子を搭載するためのチップサイズパッケージ基板等の電子回路基板の絶縁層として用いられている公知のポリイミド系樹脂(ここで、エッチング対象となるポリイミド系樹脂には、ピロメリット酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂、それよりも耐エッチング性の良好なビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂、ポリアミック酸、ポリアミドイミド樹脂等のポリイミド前駆体等が含まれる)、中でも耐エッチング性の良好なビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂をエッチングするためのものであり、成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドと成分(B)のアルコール系溶剤と成分(C)の水とを含有する。

【0014】本発明において、成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドとしては、 $H_4N^+OH^-$ 、 $R_4N^+OH^-$ 、 $R_3(R')N^+OH^-$ 等の一般式で表される化合物が挙げられる。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基であり、R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、カルボキシメチル基等のカルボキシ低級アルキル基、セチル基、ヘキサデシル基等の高級アルキル基、フェニル基等

のアリール基が挙げられる。成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドは、通常、固体(潮解性の水和物)もしくは水溶液として入手可能である。

【0015】成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドの具体例としては、良好な取扱性と工業的入手容易性の点から、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシサイドが好ましく挙げられる。これらの化合物は、通常10～25重量%水溶液として容易に入手することができる。これらはそのまま使用してもよいし、ロータリーエバポレーター等により30～50重量%程度に濃縮して使用してもよい。

【0016】本発明において、成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドのエッチング液組成物中の含有量は5～67重量%、特にエッチング対象物が耐エッチング性の高いポリイミド樹脂である場合やエッチング速度を早めることを優先したい場合には好ましくは20～40重量%とする。含有量が5重量%未満である場合には、エッチング速度が極端に遅くなり好ましくない。67重量%を超えるとエッチング速度が遅くなるとともに、エッチング液組成物の粘度が上昇し、更に室温で結晶化し、その取扱性が大きく低下するので好ましくない。

【0017】なお、耐エッチング性の比較的低いポリアミック酸やイミド化率が低い(例えば5%未満)のポリイミド樹脂をエッチングする場合には、5～20重量%に設定してもよい。

【0018】本発明において、成分(B)のアルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級脂肪族アルコール類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、エタノールアミン等のアミノアルコール類、メチルカルビトール等のカルビトール類、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルカルビトール、エチレングリコールを好ましく挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

【0019】本発明において、成分(B)のアルコール系溶剤のエッチング液組成物中の含有量は3～85重量%、好ましくは10～50重量%である。3重量%を下回ると、エッチング速度が遅くなり、エッチング精度も低下する。85重量%を超えると、相対的に成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシサイドの含有量が低下し、エッチング速度が遅くなるので好ましくない。

【0020】本発明において成分(C)の水としては、電子部品に悪影響を及ぼすような成分(ハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等)を含有しない脱イオン水が好ましい。

【0021】本発明において、成分(C)の水のエッチ

ング液組成物中の含有量は10～70重量%、好ましくは20～60重量%である。10重量%を下回ると、エッチング速度が遅くなり、エッチング精度も低下する。70重量%を超えると、相対的に成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシドの含有量が低下し、エッチング速度が遅くなるので好ましくない。ここで、成分(C)の水の中には、成分(A)として使用する第四級アンモニウムハイドロオキシド水溶液に含有される水や、濃縮処理した固形の第四級アンモニウムハイドロオキシド中の結晶水も含まれる。

【0022】また、エッチング液組成物のエッチング速度を速める場合には、成分(C)の水の含有量を成分(A)の第四級アンモニウムハイドロオキシドの含有量の好ましくは0.35～3倍、より好ましくは0.75～2倍になるようにする。

【0023】なお、本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物は、所定量の成分(A)、(B)及び(C)を、常法に従って均一に混合することにより製造できる。

【0024】本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物は、フレキシブル配線基板や半導体素子を搭載するためのチップサイズパッケージ基板等の電子回路基板のエッチングすべきポリイミド系樹脂領域を化学エッチングするためのエッチング液として好ましく使用することができる。この場合、エッチングは、30～80℃の温度で行う。30℃未満であるとエッチング速度が遅すぎ、80℃を超えるとエッチング液組成物中の水やアルコール成分が揮発して液組成が大きく変化し、安定したエッチングが望めない。

【0025】なお、耐エッチング性に優れたポリイミド樹脂(例えば、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂等)をエッチングする場合には、60℃以上の温度で行うことが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、本発明について実施例により具体的に説明する。

【0027】なお、以下の実施例及び比較例において、エッチング液組成物のエッチング特性を調べるために用いるポリイミド樹脂フィルムは以下に説明するように作製した。

【0028】即ち、ビフェニルテトラカルボン酸二酸無

水物と芳香族ジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)とからなるポリアミック酸の15%NMP

(N-メチルピロリドン)溶液を、銅箔のマット面にコーティングし、110℃で30分間乾燥させた。次に、これを350℃で1時間、熱処理して完全にイミド化した。次に塩化第二鉄溶液で銅箔を溶解除去し、15μm厚のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムを3cm角にカットし、それぞれをポリイミド樹脂フィルムのカットサンプルとした。

10 【0029】実施例1～6及び比較例1～2

25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(TMAH-25、東洋合成工業(株)製)をロータリーエバポレーターを用いて、アスピレーター減圧下で70℃温水浴中で濃縮し、47%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液を得た(室温で固化)。

【0030】この47%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に、表1に示す割合でエタノールと水とを均一に混合してポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を調製した。表1及びそれ以降の表中、TMAHの重量%はエッチング液中のTMAH分のみの重量%であり、水の重量%は添加した水とTMAH水溶液に含まれていた水とを合算した重量%である。

【0031】なお、比較例1～2の場合には、エタノールを添加しなかった。

【0032】このエッチング液組成物をガラス瓶に入れ、その液中に厚さ15μmで3cm角の大きさのポリイミド樹脂フィルムのカットサンプルを浸し、74℃の水浴上で時折攪拌しながらポリイミド樹脂フィルムが完全に溶解するまでの時間を測定した。測定結果を表1に示す。

【0033】表1からわかるように、実施例1～6のエッチング液組成物は実用的な溶解速度を示したが、エタノールを添加せず且つ水のTMAHに対する比率が3.00を超える比較例1及び2のエッチング液組成物の場合、前者は10時間経過後にもポリイミド樹脂フィルムを全く溶解せず、後者は10時間後には一部が溶解したにとどまった。

【0034】

40 【表1】

実施例	TMAH (wt%)	エタノール (wt%)	水 (wt%)	溶解時間 分	水/TMAH 比率
1	36	10	54	25	1.50
2	36	22	42	23	1.17
3	22	45	33	32	1.50
4	22	35	43	53	1.95
5	14	65	21	90	1.50
6	8	68	24	330	3.00

7						
比較例						
1	14	0	86	不溶	6.14	
2	22	0	78	不溶	3.55	

【0035】実施例7～10及び比較例3～5

25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（TMAH-25，東洋合成工業（株）製）を真空ポンプを用いて減圧下で80℃温水浴中で濃縮し、63%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液を得た（室温で固化）。

【0036】この63%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に、表2に示す割合となるようにエタノールと水とを均一に混合して実施例7のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を調製し、実施例1と同様にポリイミド樹脂フィルムの完全溶解時間を測定した。測定結果を表2に示す。

【0037】また、63%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に1.4倍（重量）のイソプロピルアルコール（IPA）を加えた混合物を真空ポンプを用いて減圧下で80℃温水浴中で濃縮乾固させた。得られた乾固物（TMAH67重量%、水14重量%及びIPA19重量%の混合物）に、表2に示す割合になるようにエタノールを均一に混合して比較例3～5のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を調製し、実施例1と同様にポリイミド樹脂フィルムの完全溶解時間を測定

した。測定結果を表2に示す。

【0038】また、乾固物（TMAH67重量%、水14重量%及びIPA19重量%の混合物）に、表2に示す割合になるようにエタノール及び水を均一に混合して実施例8～10のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物を調製し、実施例1と同様にポリイミド樹脂フィルムの完全溶解時間を測定した。測定結果を表2に示す。

【0039】表2からわかるように、実施例1～6の場合に比べて相対的に水の量を少なくした実施例7のエッチング液組成物は、溶解時間が長くなったが、ポリイミド樹脂フィルムを溶解することができた。

【0040】また、TMAHの濃度が高いにも関わらず、水のTMAHに対する比率が0.21である比較例3のエッチング液組成物は、10時間経過後にもポリイミド樹脂フィルムをほとんど溶解しなかったことがわかる。比較例3に対しエタノールの量が大きく異なるが、水のTMAHに対する比率が同じ比較例4及び5のエッチング液組成物の場合、10時間ではポリイミド樹脂フィルムを溶解できなかった。

【0041】

【表2】

	TMAH (wt%)	エタノール (wt%)	水 (wt%)	IPA (wt%)	溶解時間 分	水/TMAH 比率
実施例						
7	29	54	17	0	240	0.59
8	32.4	34.9	23.3	9.1	36	0.72
9	27.3	29.4	35.6	7.7	43	1.30
10	21.5	23.1	49.4	6.1	140	2.3
比較例						
3	39	42	8	11	不溶	0.21
4	26.1	61.1	5.4	7.4	>600	0.21
5	14	79.1	2.9	4	>600	0.21

【0042】以上の実施例1～10及び比較例1～5の結果を図1の3成分図に示す。図中、「E」は「実施例」を意味し、「C」は「比較例」を意味する。また、E又はCの直ぐ後の数字は実施例番号又は比較例番号を意味する。そして実施例番号又は比較例番号の後のカッコ内の数字はポリイミド樹脂フィルムの溶解時間を示している。

【0043】また、図1において点a, c, e, h, j, で囲まれた領域は、成分（A）の第四級アンモニウムハイドロオキシド5～67重量%、成分（B）のアルコール系溶剤3～85重量%且つ成分（C）の水10～70重量%の領域（領域（X））を示す。

【0044】また、点a, b, d, e, h, i, kで囲まれた領域は、領域（X）内において水/TMAHの比率が0.35～3である領域を示す。点a, f, g, lで囲まれた領域は、領域（X）内において水/TMAHの比率が0.75～2である領域を示す。

【0045】図1から、水/TMAHの比率を1を中心とする範囲（0.35～3，好ましくは0.75～2）に維持した場合に、好ましい結果が得られることがわかる。

【0046】実施例11～15

水のTMAHに対する比率を約1.50に固定し、且つエタノールに代えて表3に示すアルコールを表3の割合

で使用する以外、実施例1と同様にエッチング液組成物を調整し、ポリイミド樹脂フィルムの完全溶解時間を測定した。測定結果を表3に示す。

【0047】表3からわかるように、アルコールの種類

を変えても実施例1と同様の結果が得られた。

【0048】

【表3】

実施例	TMAH (wt%)	溶剤 種類/wt%	水 (wt%)	溶解時間 分	水/TMAH 比率
11	22	IPA/45	33	30	1.50
12	22	7ミエタノール/45	33	52	1.50
13	29	メチルアルコール/27	44	35	1.52
14	29	エチレンジアミン/27	44	195	1.52
15	29	N,N-ジメチルアミノエタノール/27	44	35	1.52

【0049】実施例16～17

TMAHに代えてテトラエチルアンモニウムハイドロオキシド (TEAH) 又はテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAH) を使用し、表4に示す配合でエッチング液組成物を調整し、ポリイミド樹脂フィルムの完全溶解時間を測定した。測定結果を表4に示

す。

【0050】表4からわかるように、TMAHに代えてTEAH又はTPAHを使用しても同様の結果が得られた。

【0051】

【表4】

実施例	TEAH (wt%)	TPAH (wt%)	エタノール (wt%)	水 (wt%)	溶解時間 分	水/TEAH (TPAH) 比率
16	31	—	25	44	37	1.42
17	—	48	25	27	390	0.56

【0052】

【発明の効果】本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物は、アルカリ金属イオン汚染やハロゲンイオン汚染や重金属汚染の懸念が生じず、しかもエチレンジアミンなどの毒性の強い成分を使用せずに、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分とするポリイミド樹脂

に対しても実用的なエッチング速度と、良好なエッチング精度を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリイミド系樹脂用エッチング液組成物の3成分と溶解時間（エッチング時間）との関係図である。

【図1】

